

T 1/5/1

1/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011772603

WPI Acc No: 1998-189513/199817

Related WPI Acc No: 1998-201722; 1998-515149

XRAM Acc No: C98-060474

XRPX Acc No: N98-150722

**Recording ink-jet printers - comprises water-dispersible or water-soluble colouring material, water and water-soluble organic solvent as chief components**

Patent Assignee: RICOH KK (RICO )

Inventor: IGARASHI M; KOJIMA A; KONISHI A; KOYANO M; MOCHIZUKI H; NAGAI K; TANAKA I; TSUYUKI T

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10046074	A	19980217	JP 96219339	A	19960801	199817 B
US 5879439	A	19990309	US 97905050	A	19970801	199917

Priority Applications (No Type Date): JP 96219339 A 19960801; JP 96227600 A 19960808; JP 9744792 A 19970213

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10046074	A		15	C09D-011/00	
US 5879439	A			C09D-011/02	

Abstract (Basic): JP 10046074 A

A recording ink (P) contains water-dispersible or water-soluble colouring material (A), water (B), and water-soluble organic solvent (C) as chief components, and (A) contains at the same time pigment (A1) and polymeric dye (A2) having an average molecular wt. of 5000-150000, and dispersant (A3), that is polymer compound (A3-a) having both hydrophilic and hydrophobic sections in a mol. and/or surfactant (A3-b) containing alkyl gp. having a carbon number at least 5.

Also claimed is a recording method (M), in which recording is conducted by discharging (P) as fine droplets by action of heat or mechanical energy to form picture images having resolution exceeding 10 dots/mm x 10 dots/mm by adhering (P) of 2.0-20 g/m2 on a recording paper having a Steckigt sizing degree of at least 3 sec.

USE - (P) is suitable for not only ink jet printer but also writing utensil, recorder, and pen plotter.

ADVANTAGE - (P) and (M) can provide clear picture images without bleeding and excellent in colour tone and colour reproducibility.

Dwg.0/0

Title Terms: RECORD; PRINT; COMPRISE; WATER; DISPERSE; WATER; SOLUBLE; COLOUR; MATERIAL; WATER; WATER; SOLUBLE; ORGANIC; SOLVENT; CHIEF; COMPONENT

Derwent Class: A25; A97; E19; E23; G02; P75; T04

International Patent Class (Main): C09D-011/00; C09D-011/02

File Segment: CPI; EPI; EngPI

?

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開 号

特開平10-46074

(43)公開日 平成10年(1998)2月17日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C09D 11/00

識別記号  
PSZ

FI  
C09D 11/00

技術表示箇所  
PSZ

審査請求 未請求 請求項の数10 FD (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平8-219339

(22)出願日 平成8年(1996)8月1日

(71)出願人 00006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 永井 希世文

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 小島 明夫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 五十嵐 正人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 記録用インク及びこれを用いた記録方法

(57)【要約】

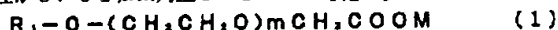
【課題】 色調に優れた色再現性が良好で画像にじみも少ない鮮明な画像を形成することができ、且つ画像の耐水性および耐光性に優れた記録用インク、さらに保存安定性に優れ、長期間の保存後や印字休止後においても吐出信頼性の高いインクジェット記録を行うことのできる記録用インク、及びこれを用いた記録方法を提供する。

【解決手段】 水に分散または溶解する着色剤、水および水溶性有機溶媒を主成分とする記録用インクにおいて、着色剤として顔料と平均分子量が5000乃至15万の高分子染料とを同時に含有し、分散剤として親水性部分と疎水性部分を有する高分子化合物及び/または炭素数5以上のアルキル基を有する界面活性剤を含有する。この記録用インクを微小な液滴として飛翔させ、ステキトサイズ度が3秒以上の記録用紙に2.0g/m<sup>2</sup>乃至20g/m<sup>2</sup>付着せしめる。

## 【特許請求の範囲】

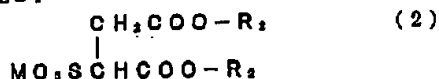
【請求項1】 水に分散または溶解する着色剤、水および水溶性有機溶媒を主成分とする記録用インクにおいて、着色剤として顔料と平均分子量が5000乃至15万の高分子染料とを同時に含有し、分散剤として親水性部分と疎水性部分を有する高分子化合物及び／または炭素数5以上のアルキル基を有する界面活性剤を含有することを特徴とする記録用インク。

【請求項2】 顔料の粒子径が0.01 $\mu$ m乃至0.1



(式中、 $R_1$ は炭素数6乃至14の分岐していてもよいアルキル基を表し、 $M$ はアルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表す。 $m$ は3から12の整数を表す。)

【化2】



(式中、 $R_2$ は炭素数5乃至7の分岐したアルキル基を表し、 $M$ はアルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表す。)

【請求項4】 一般式(1)または(2)で表される化合物の対イオンがナトリウム、リチウム、あるいは下記一般式(3)で表される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンイオンであることを特徴とする請求項3記載の記録用インク。

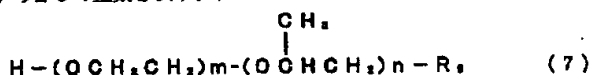
【化3】



(式中、 $m$ 、 $n$ は0から20の整数を表す。)



(式中、 $R_6$ は分岐していてもよい炭素数6乃至14の炭素鎖を表し、 $n$ は1から20の整数を表す。)



(式中、 $R_7$ は分岐していてもよい炭素数6乃至14の炭素鎖を表し、 $m$ 、 $n$ は0から20の整数を表す。但し $m$ 、 $n$ がともに0となることはない。)

$\mu$ mであることを特徴とする請求項1記載の記録用インク。

【請求項3】 炭素数5以上のアルキル基を有する界面活性剤の少なくとも1種が下記一般式(1)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩及び／または下記一般式(2)で表されるジアルキルスルホ琥珀酸塩であることを特徴とする請求項1または2記載の記録用インク。

【化1】

(式中、 $X$ は窒素原子または燐原子を表し、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ および $R_6$ は水素原子、炭素数1乃至4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基を表す。)

【請求項5】 炭素数5以上のアルキル基を有する界面活性剤の少なくとも1種がポリオキシアルキレン基を有する非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項1または2記載の記録用インク。

【請求項6】 ポリオキシアルキレン基を有する非イオン性界面活性剤を更に含有することを特徴とする請求項3または4記載の記録用インク。

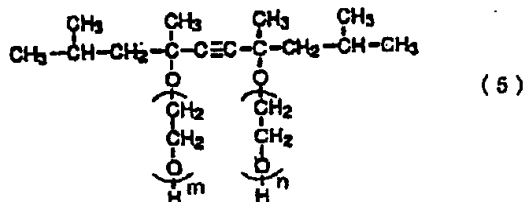
【請求項7】 ポリオキシアルキレン基を有する非イオン性界面活性剤が下記一般式(4)、(5)、(6)および(7)で表される界面活性剤の少なくとも1種であることを特徴とする請求項5または6記載の記録用インク。

【化4】



(式中、 $R_7$ は分岐していてもよい炭素数6乃至14の炭素鎖を表し、 $k$ は5から12の整数を表す。)

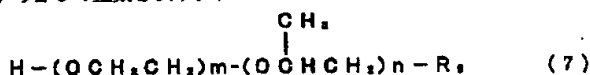
【化5】



【化6】



【化7】



【請求項8】 非イオン性界面活性剤とともに尿素及び尿素誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項5、6または7記載の記録用インク。

【請求項9】 水溶性有機溶媒としてピロリドン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7または8記載の記録用インク。

【請求項10】 請求項1乃至9の記録用インクを熱エネルギーまたは機械エネルギーにより微小な液滴として飛翔させ、ステキヒトサイズ度が3秒以上の記録用紙に記録用インクを $2.0\text{ g/m}^2$ 乃至 $20\text{ g/m}^2$ 付着せしめることにより、解像度10ドット/mm×10ドット/mm以上の画像を形成することを特徴とする記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録、水性筆記用具、記録針あるいはペンプロッターなどに用いるのに適した記録用インクに関し、特にインクジェット記録用に適した記録用インク、更には所謂普通紙に対するカラー画像形成用として特に優れた特性を示すインクジェット記録用インクに関するものである。また本発明はその記録用インクを用いた記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、インクジェットプリンターは低騒音、低ランニングコストといった利点から普及し、普通紙に印字可能なカラープリンターも市場に投入されている。この様なインクジェットプリンターにおいては、カラー画像の色再現性、画像の耐水性と耐光性、画像の乾燥性、画像にじみ防止、および吐出信頼性などを満足させることが必要であるが、これらのすべてを満足させることは困難である。インクジェットプリンターによりカラー画像を形成する場合には、イエロー、マゼンタ、シアンの単色印字部で鮮明な画像が形成されても、レッド、グリーン、ブルーの2色重ね部分で画像にじみ及び色境界にじみが発生しやすく画像の鮮明性が低下するという欠点がある。

【0003】特に、定着装置を用いずにインクジェット記録による記録画像の乾燥を行う場合には、特開昭55-29546号公報などのように記録紙に対する記録用インクの浸透性を高めることによって記録画像の乾燥性を向上させているため、使用する記録紙により画像のにじみが著しくなり画像の鮮明性が低下するという欠点がある。また、特公昭60-23793号公報にはインクジェット記録用インクに界面活性剤としてジアルキルスルホコハク酸塩を含有させることにより、インクジェット記録による記録画像の乾燥性を向上させると共に画像の鮮明性の低下を少なくすることが開示されているが、使用する記録紙により、画素径が著しく異なり画像濃度の低下も著しく画像の鮮明性が低下するといった不具合があり、また記録用インクがアルカリ側では界面活性剤が分解し、記録用インクの保存中に界面活性剤の効

果がなくなり、記録用インクに沈殿物が生じインクジェットプリンターにおいてノズルの目詰などを起こし吐出信頼性が低下するという欠点がある。

【0004】さらに、特開昭56-57862号公報等には、インクジェット記録用インクに強塩基性物質を含有させることにより、インクジェット記録による記録画像の乾燥性を向上させることが開示されているが、ロジンサイズされた酸性紙に画像を形成した場合には乾燥性を向上させる効果があるもののアルキルケテンダイマーやアルケニルスルホコハク酸をサイズ剤として用いた記録紙では乾燥性向上の効果がみられず、また、酸性紙でも記録画像における2色重ね部分では乾燥性向上の効果がみられないという欠点がある。また、特開平1-203483号公報には記録用インクに多価アルコール誘導体及びベクチンを含有させ、増粘剤としてのベクチンにより記録画像のにじみを防止することが開示されているが、ベクチンは水酸基を親水性基とする非イオン性化合物であるため、印字休止後の吐出信頼性に欠けるという欠点がある。

【0005】一方、普通紙上におけるカラー画像の色再現性と耐光性および耐水性とを両立させるために、インクジェット記録用インクに用いる染料の改良が行われているが、記録画像の耐光性や耐水性を向上させ且つ吐出信頼性の高い染料を得ることは困難である。また、記録画像の耐水性および耐光性を得るために顔料を用いることも種々試みられているが、色調に問題があるため、現状では特に耐光性の要求される大型のプロッター以外では採用されていない。また、顔料を用いた場合には、記録画像の高解像度化に対応するインクジェットプリンターなどで目詰まりが発生し吐出信頼性に欠けるという問題もある。そこで、色調を改良しカラー画像の色再現性を向上させ、また画像の耐光性や耐水性、および吐出信頼性を改良するために顔料と染料を混合して用いることが、特公昭60-45669号公報や特開平6-100812号公報などに開示されているが、前者では染料の耐光性が不十分であり、また普通紙へのインクの浸透性や発色性が必ずしも十分でなく、また後者では耐光性は前者に比べ十分であるが発色性が不十分であり、2色重ね部、特にブルーの発色がくすむ等の問題があった。上記のように、従来においては、色調に優れ色再現性が良好で画像にじみも少ない鮮明な画像で、且つ耐水性および耐光性の十分な画像を形成することができる記録用インク、特にインクジェット記録における吐出信頼性も高い記録用インクを得ることが困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の第1の課題はこの様な問題点を解決し、色調に優れ色再現性が良好で画像にじみも少ない鮮明な画像を形成することができ、且つ画像の耐水性および耐光性に優れた記録用インクを提供することにある。また2色重ね部の色再現

性に優れ、オーバーヘッドプロジェクター用透明シートに透明性の優れた画像を形成することができる記録用インクを提供することにある。本発明の第2の課題は、特に着色剤の分散安定性が良好であり保存安定性に優れ、長期間の保存後や印字休止後においても、インクジェット記録における吐出信頼性の高い記録用インクを提供することにある。本発明の第3の課題は、記録用インクの普通紙に対する浸透性が高く、形成された画像の乾燥性に優れ、且つ画像のにじみが防止され鮮明な画像を形成することができる記録用インクを提供することにある。さらに、本発明の第4の課題は、耐水性および耐光性に優れ、色再現性が良好で鮮明性に優れた画像を高解像度で形成することができるインクジェット記録方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、水に分散または溶解する着色剤、水および水溶性有機溶媒を主成分とする記録用インクにおいて、着色剤として顔料と平均分子量が5000乃至15万の高分子染料とを同時に含有し、分散剤として親水性部分と疎水性部分を有する高分子化合物及び／または炭素数5以上のアルキル基を有する界面活性剤を含有することを特徴とする記録用インクによって達成される。

【0008】本発明によれば、着色剤として顔料と共に平均分子量が5000乃至15万の高分子染料を用いることにより色調に優れた色再現性が良好で、且つ耐水性および耐光性に優れた画像を形成することができる。また、この着色剤を含有する記録用インクに分散剤として親水性部分と疎水性部分を有する高分子化合物及び／または炭素数5以上のアルキル基を有する界面活性剤を含有させることにより、着色剤の分散安定性を向上させ保存安定性に優れた記録用インクを得ることができ、長期間の保存後や印字休止後においても、吐出信頼性の高いインクジェット記録を行うことができる。さらに、分散剤として親水性部分と疎水性部分を有する高分子化合物及び／または炭素数5以上のアルキル基を有する界面活性剤を含有させることにより、記録用インクの普通紙に対する浸透性を高め、形成された画像の乾燥性を向上させると共に画像のにじみを防止した鮮明な画像を形成することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において使用される顔料としては、有機顔料としてアゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオイ

ンジゴ系、ペリレン系、イソインドレノン系、アニリンブラック、アゾメチン系、ローダミンBレーキ顔料、カーボンブラックなどが挙げられ、無機顔料として酸化鉄、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、紺青、カドミウムレッド、クロムイエロー、金属粉などが挙げられる。

【0010】この中で特にカラー画像形成に好ましいものとしては、黒インクではカーボンブラック及び表面親水化等改質されたカーボンブラックが、イエローインクではアゾ系のC. 1. ピグメントイエロー13、17、174等が、マゼンタインクではキナクリドン系のピグメントレッド122、アゾ系のピグメントレッド184が、またシアンインクでは銅フタロシアニン、無金属フタロシアニンが用いられる。

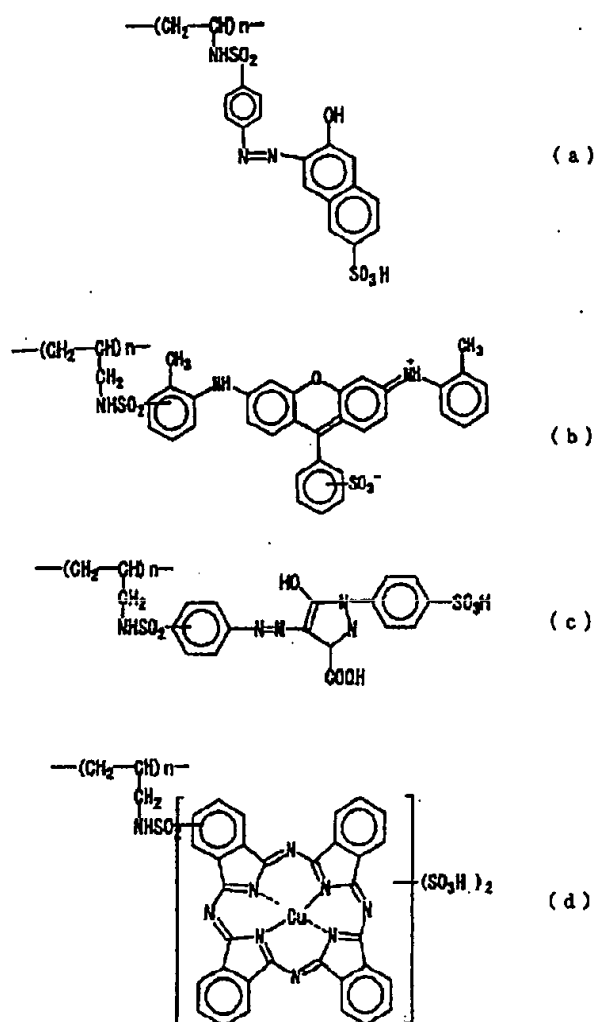
【0011】これら顔料の粒子径としては0.01 $\mu$ m～0.1 $\mu$ mが好ましい。粒子径が0.01 $\mu$ mよりも小さくなると隠蔽力が低下して画像濃度が低くなる。また耐光性が低し、平均分子量が5000乃至15万の高分子染料と共に用いた場合に画像の耐光性が従来の染料系の記録用インクによる画像の耐光性と同等となり、画像の耐光性に対する改良効果を得ることができなくなる。また0.1 $\mu$ mを超えるとインクジェットプリンターにおけるヘッドの目詰まりやプリンター内のフィルターでの目詰まりが発生して吐出信頼性が低下するようになる。

【0012】本発明において用いる平均分子量が5000乃至15万の高分子染料としては、特に親水性の官能基として水酸基、スルホン酸基、カルボン酸基などが導入された高分子染料が好ましく、具体的にはポリアミンと酸性染料または直接性染料などから誘導された高分子染料、ポリアリルアミンと酸性染料と直接性染料から誘導された高分子染料、キトサンと酸性染料と直接性染料から誘導された高分子染料、あるいはイオン解離基を有する高分子に極性の異なる染料を造塩したことにより得られる高分子染料などが挙げられる。

【0013】平均分子量が5000乃至15万の高分子染料の具体例としては、遊離酸型として示すと、例えば下記表1に示す構造式(a)で表される高分子染料(Dynapol社製)や構造式(b)、(c)、(d)などで表される高分子染料が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。

【0014】

【表1】



【0015】これら高分子染料は特開昭63-30567号公報等に掲示されているような常法によって製造することができ、逆浸透膜やイオン交換樹脂を使用して精製することによりNaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaCO<sub>3</sub>等の無機塩不純物を除去したものをを用いることが好ましい。無機塩不純物を除去することによってインクジェットプリンターにおけるヘッドの目詰まりやプリンター内のフィルターでの目詰まりの発生を防止することができ吐出信頼性を向上させることができる。また、平均分子量が5000乃至15万の高分子染料の対イオンとしてナトリウムイオン、リチウムイオン、及び下記一般式(3)で表される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールアミンイオンを用いることにより高分子染料の溶解安定性をより向上させることができる。

【0016】

【化8】



(式中、Xは窒素原子または燐原子を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は水素原子、炭素数1乃至4のアルキル基、ヒドロキシルアルキル基、ハロゲン化アルキル基を表す。)

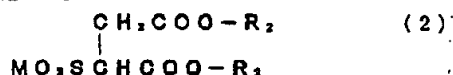
【0017】次に、本発明において用いられる分散剤について説明する。親水性部分と疎水性部分を有する高分子化合物としては、親水性高分子として、天然系では、アラビアガム、トラガンガム、グーアガム、カラヤガム、ローカストビーンガム、アラビノガラクトン、ペクチン、クインシードデンアン等の植物性高分子、アルギン酸、カラギーナン、寒天等の海藻系高分子、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン等の動物系高分子、キサンテンガム、デキストラン等の微生物系高分

子、半合成系では、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の纖維素系高分子、デンブングリコール酸ナトリウム、デンブリン酸エステルナトリウム等のデンブ系高分子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等の海藻系高分子、純合成系では、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル等のビニル系高分子、非架橋ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸及びそのアルカリ金属塩、水溶性スチレンアクリル樹脂等のアクリル系樹脂、水溶性スチレンマレイン酸樹脂、水溶性ビニルナフタレンアクリル樹脂、水溶性ビニルナフタレンマレイン酸樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、 $\beta$ -ナフタレンスル



(式中、 $R_1$ は炭素数6乃至14の分岐していてもよいアルキル基を表し、 $M$ はアルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表す。 $m$ は3から12の整数を表す。)

【化10】



(式中、 $R_2$ は炭素数5乃至7の分岐したアルキル基を表し、 $M$ はアルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表す。)

【0019】特に、これらの界面活性剤を用いて記録用インクの表面張力を50mN/m以下とすることにより、記録用インクと普通紙などの記録紙表面との濡れ性をより向上させることができ、記録紙に対する記録用インクの浸透性を高めて記録画像の乾燥性を向上させ、且つ画像のにじみを防止して鮮明性に優れた画像を形成することができる。画像のにじみを防止して鮮明性に優れた画像を形成することができるのは、特に、着色剤として平均分子量が5000乃至15万の高分子染料を用いることにより、着色剤の繊維間への拡散が抑制され、さらに記録用インクが増粘するためであると推測される。

【0020】なお、上記表面張力は記録用インクの記録紙への浸透性を示す指標であり、特に表面形成されて1秒以下の短い時間で動的表面張力を示し、飽和時間で測定される静的表面張力とは異なるものである。測定法としては特開昭63-31237号公報等に記載されている従来公知の方法で1秒以下の動的な表面張力を測定できる方法であればいずれも使用できるが、ここではWilhelmy式の吊り板式表面張力計を用いて測定し

ホン酸ホルマリン縮合物のアルカリ金属塩、四級アンモニウムやアミノ基等のカチオン性官能基の塩を側鎖に有する高分子化合物、セラック等の天然高分子化合物等が挙げられる。

【0018】また、炭素数5以上のアルキル基を有する界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤である下記一般式(1)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩または下記一般式(2)で表されるジアルキルスルホ琥珀酸塩が好ましい。これらのアニオン系界面活性剤を用いることにより、普通紙などの記録紙に対する記録用インクの浸透性を高め画像の乾燥性を向上させ、且つ画像のにじみを防止して鮮明性に優れた画像を形成することができる。

【化9】

た値で示している。表面張力の値は50mN/m以下が好ましく、特に40mN/m以下とするとすると更に優れた画像の乾燥性が得られる。

【0021】また、一般式(1)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩または一般式(2)で表されるジアルキルスルホ琥珀酸塩の対イオン $M$ としては、ナトリウムイオン、リチウムイオン、及び下記一般式(3)で表される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールアミンイオンが特に好ましい。対イオン $M$ をこの様にすることにより、これらアニオン系界面活性剤の溶解安定性をより向上させ、保存安定性が更に優れた記録用インクを得ることができ、記録用インクを長期間保存した後においても、吐出信頼性の高いインクジェット記録を行うことができる。

【化11】

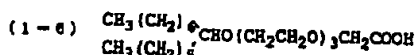
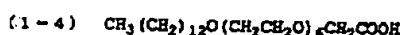
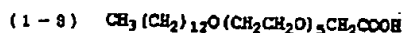
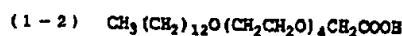
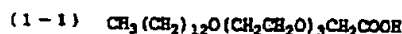


(式中、 $X$ は窒素原子または燐原子を表し、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ および $R_6$ は水素原子、炭素数1乃至4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基を表す。)

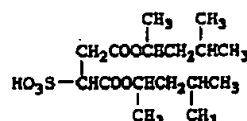
【0022】一般式(1)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩または一般式(2)で表されるジアルキルスルホ琥珀酸塩の具体例を遊離酸型で下記表2に示す。

【0023】

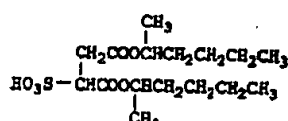
【表2】



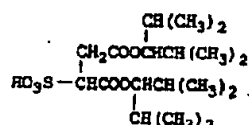
(2-1)



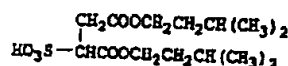
(2-2)



(2-3)



(2-4)



【0024】前記平均分子量が5000乃至15万の高分子染料の対イオン、あるいは一般式(1)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩または一般式(2)で表されるジアルキルスルホ琥珀酸塩の対イオンMをナトリウムイオン、リチウムイオン、及び前記一般式(3)で表される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールアミンイオンなどにするには、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムあるいは下記表3に示す水酸化物を記録用インクに添加すればよい。

【0025】なお、対イオンのすべてがナトリウム、リ

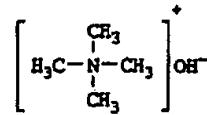
チウムあるいは前記一般式(3)で表される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンイオンである必要はなく、他のアルカリイオンとの混合とすることもできる。ナトリウム、リチウムあるいは前記一般式(3)で表される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンイオンの量としては、前記高分子染料あるいは一般式(1)または(2)で表されるアニオン系界面活性剤のモル数に対して30%以上が好ましく、特に50%以上が好ましい。

【0026】

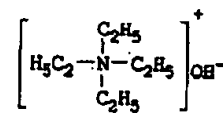
【表3】



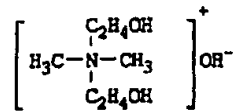
(8-1)



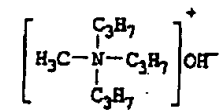
(8-2)



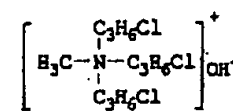
(8-3)



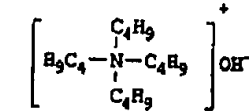
(8-4)



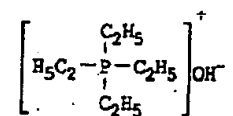
(8-5)



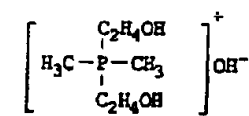
(8-6)



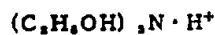
(8-7)



(8-8)



(8-9)



【0027】一般式(1)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩または一般式(2)で表されるジアルキルスルホ琥珀酸塩の記録用インクにおける含有量としては、0.05~10重量%が好ましい。この含有量の範囲でインクジェット記録に要求される記録紙に対する浸透性を記録用インクに与えることができる。0.05重量%よりも少なくなると2色重ね部の境界でのにじみが発生し、10重量%を越えると一般式(1)または(2)で表されるアニオン系界面活性剤自体が低温で析出し易くなり、また着色剤が析出することがあり、インクジェット記録における吐出信頼性が低下するようになる。

【0028】さらに、炭素数5以上のアルキル基を有する界面活性剤としては、ポリオキシアルキレン基を有する非イオン性界面活性剤が好ましく、特に下記一般式(4)で表されるポリオキシエチレンアルキルフェニル

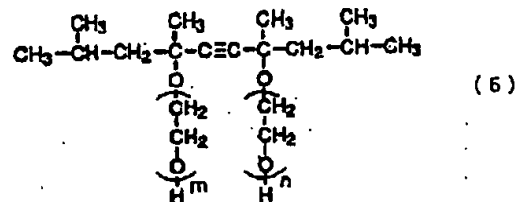
エーテル、下記一般式(5)で表されるアセチレングリコール系界面活性剤、下記一般式(6)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテルまたは下記一般式(7)で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルが好ましい。これらの非イオン性界面活性剤を用いることにより、普通紙などの記録紙に対する記録用インクの浸透性を高め画像の乾燥性を向上させ、且つ画像のにじみを防止して鮮明性に優れた画像を形成することができる。

【化12】



(式中、R<sub>7</sub>は分岐していてもよい炭素数6乃至14の炭素鎖を表し、kは5から12の整数を表す。)

【化13】



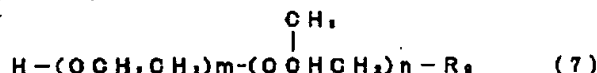
(式中、m、nは0から20の整数を表す。)

【化14】



(式中、 $R_8$ は分岐していてもよい炭素数6乃至14の炭素鎖を表し、 $n$ は1から20の整数を表す。)

【化15】



(式中、 $R_8$ は分岐していてもよい炭素数6乃至14の炭素鎖を表し、 $m$ 、 $n$ は0から20の整数を表す。但し $m$ 、 $n$ がともに0となることはない。)

上記 $R_7$ 、 $R_8$ および $R_9$ の炭素鎖としては、アルキル基、アルケニル基などが挙げられる。

【0029】特に、これらの界面活性剤を用いて記録用インクの表面張力を50mN/m以下とすることにより、記録用インクと普通紙などの記録紙表面との濡れ性をより向上させることができ、記録紙に対する記録用インクの浸透性を高めて記録画像の乾燥性を向上させ、且つ画像のにじみを防止して鮮明性に優れた画像を形成することができる。

【0030】また、着色剤として顔料と分子量5000から15万の高分子染料を用いると、ポリオキシアルキレン基を有する非イオン性界面活性剤のポリオキシエチレン鎖による可溶化により着色剤の分散安定性が向上し保存安定性に優れた記録用インクを得ることができる。これにより記録用インクを長期間保存した後においても、吐出信頼性に優れたインクジェット記録を行うことができる。

【0031】さらに、上記の非イオン性界面活性剤と共に尿素、あるいはヒドロキシエチル尿素またはジヒドロキシエチル尿素などの尿素誘導体を用いると、前記高分子染料と非イオン性界面活性剤との間の相互作用が弱まり高分子染料の会合が緩和され、それによって記録用インクの記録紙に対する浸透性が向上し、また記録用インクの長期保存性やインクジェット記録における吐出信頼性が更に改良される。これら尿素や尿素誘導体の添加量としては、記録用インクの0.1～5重量%が好ましい。0.1重量%よりも少ないと効果がなく、また5重量%を越えると水分蒸発時の粘度変化に影響を及ぼし、印字休止後の吐出信頼性が低下することがある。

【0032】本発明の記録用インクは前記のような諸成分が水に分散または溶解されているものであるが、記録用インクの保管時における乾燥を防止するため、あるいは着色剤や界面活性剤の溶解安定性を向上させるためなどの目的で、本発明の記録用インクには水溶性有機溶媒が添加されている。

【0033】このような水溶性有機溶媒としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,5ペンタンジオール、1,6ヘキサンジオール、グリセロール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,

2,3-ブタントリオール、ベトリオール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類、 $N$ -メチル-2-ピロリドン、 $N$ -ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、 $\epsilon$ -カプロラクタム等の含窒素複素環化合物、ホルムアミド、 $N$ -メチルホルムアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド等のアミド類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が例示でき、これらの水溶性有機溶媒は単独もしくは、複数混合して用いることができる。

【0034】これらの中で特に好ましい水溶性有機溶媒はジエチレングリコール、チオジエタノール、ポリエチレングリコール200～600、トリエチレングリコール、グリセロール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、ベトリオール、1,5-ペンタンジオール、 $N$ -メチル-2-ピロリドン、 $N$ -ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノンなどであり、これらの水溶性有機溶媒を用いることにより着色剤や界面活性剤の溶解安定性を向上させると共に水分蒸発を抑制して記録用インクの乾燥を防ぐことができ、記録用インクを長期間保存した後においても、また長期間印字を休止した場合においても、吐出信頼性に優れたインクジェット記録を行うことができる。

【0035】また、特に、 $N$ -ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のピロリドン誘導体を記録用インクに添加した場合には、着色剤、特に顔料の分散安定性を向上させることができ、記録用インクの保存安定性を更に向上させることができる。それにより記録用インクを長期間保存した後においても、更に吐出信頼性の高いインクジェット記録をおこなうことができる。

【0036】また、本発明の記録用インクには、表面張

力を調整する目的で前記一般式(1)、(2)、(4)、(5)、(6)または(7)で表される界面活性剤以外に、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールクロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキルまたはアリールエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体、フッ素系界面活性剤、あるいはエタノール、2-プロパノール等の低級アルコール類などを添加することができ、特にジエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましい。

【0037】本発明の着色材としては、前記顔料および高分子染料のほかに、必要に応じて、他の着色剤を混合して用いることができる。このような着色剤としては、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接性染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料に分類される水溶性染料で耐水性および耐光性が優れたものが用いられる。これらは色再現性、耐水性、耐光性などの効果が疎外されない範囲で添加される。

【0038】これらの染料を具体的に挙げれば、酸性染料及び食用染料としては、C. I. アシッドイエロー17, 23, 42, 44, 79, 142, C. I. アシッドレッド1, 8, 13, 14, 18, 26, 27, 35, 37, 42, 52, 82, 87, 89, 92, 97, 106, 111, 114, 115, 134, 186, 249, 254, 289, C. I. アシッドブルー9, 29, 45, 92, 249, C. I. アシッドブラック1, 2, 7, 24, 26, 94, C. I. フードイエロー3, 4, C. I. フードレッド7, 9, 14, C. I. フードブラック1, 2, 直接性染料としては、C. I. ダイレクトイエロー1, 12, 24, 26, 33, 44, 50, 86, 120, 132, 142, 144, C. I. ダイレクトレッド1, 4, 9, 13, 17, 20, 28, 31, 39, 80, 81, 83, 89, 225, 227, C. I. ダイレクトオレンジ26, 29, 62, 102, C. I. ダイレクトブルー1, 2, 6, 15, 22, 25, 71, 76, 79, 86, 87, 90, 98, 163, 165, 199, 202, C. I. ダイレクトブラック19, 22, 32, 38, 51, 56, 71, 74, 75, 77, 154, 168, 171, 塩基性染料としては、C. I. ベーシックイエロー1, 2, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 32, 36, 40, 41, 45, 49, 51, 53, 63, 64, 65, 67, 70, 73, 77, 87, 91, C. I. ベーシックレッド2, 12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 35, 36, 38, 3

9, 46, 49, 51, 52, 54, 59, 68, 69, 70, 73, 78, 82, 102, 104, 109, 112, C. I. ベーシックブルー1, 3, 5, 7, 9, 21, 22, 26, 35, 41, 45, 47, 54, 62, 65, 66, 67, 69, 75, 77, 78, 89, 92, 93, 105, 117, 120, 122, 124, 129, 137, 141, 147, 155, C. I. ベーシックブラック2, 8, 反応性染料としては、C. I. リアクティブブラック3, 4, 7, 11, 12, 17, C. I. リアクティブイエロー1, 5, 11, 13, 14, 20, 21, 22, 25, 40, 47, 51, 55, 65, 67, C. I. リアクティブレッド1, 14, 17, 25, 26, 32, 37, 44, 46, 55, 60, 66, 74, 79, 96, 97, C. I. リアクティブブルー1, 2, 7, 14, 15, 23, 32, 35, 38, 41, 63, 80, 95等が使用でき、特に酸性染料及び直接性染料が好ましい。

【0039】さらに、本発明の記録用インクには従来より知られている添加剤、例えば防腐防霉剤、防錆剤、pH調整剤、水溶性紫外線吸収剤または水溶性赤外線吸収剤などを添加することができる。

【0040】防腐防霉剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ヒリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロフェノールナトリウムなどを用いることができ、防錆剤としては、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどを用いることができる。

【0041】pH調整剤としては、調合される記録用インクに悪影響をおよぼさずにpHを6以上に調整できるものであれば、任意の物質を用いることができる。pH調整剤の具体例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。また、キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどが使用できる。

【0042】本発明の記録用インクのpHを6以上、特に6以上11以下に調整することにより、記録用インクの保存安定性が向上し、インクジェットプリンターなどにおけるインクカートリッジ内に長期間放置した場合でも、インクジェットノズルの目詰まりが生じることなく

インクジェット記録を行うことができる。ただし、一般式(2)で表される界面活性剤を用いた場合には、pHが9以上では記録用インクの保存時に界面活性剤が分解し、記録用インクの物性に变化が起りやすいため、一般式(2)で表される界面活性剤を用いる場合にはpHを6~9に調整することが好ましい。

【0043】本発明の記録用インクを用いてインクジェット記録を行うには、記録用インクを熱エネルギーまたは機械エネルギーにより、例えば20~60 $\mu$ m径の微細な吐出口より吐出させ、重量が10mg~160mgの液滴として速度5~20m/sで飛翔させてステキヒトサイズ度が3秒以上の記録紙、所謂普通紙に画像を形成することにより、耐水性および耐光性に優れ、色再現性が良好で鮮明性に優れたカラー画像を高解像度で形成することができる。また、このときの記録紙面上のインク付着量としては、2.5g/m<sup>2</sup>から25g/m<sup>2</sup>好ましく、この付着量によれば記録紙にカールや波打ちといった紙の吸水による変化を生じさせることなく、且つ良好な画像濃度を確保することができる。

【0044】特に、ステキヒトサイズ度が3秒以上の記録紙に記録用インクを2.0g/m<sup>2</sup>から20g/m<sup>2</sup>付

着せしめることにより、解像度10ドット/mm $\times$ 10ドット/mm以上の高解像度の画像を形成することができる。また、オフィスなどで一般に使用されているコピー用紙や用箋などはpHが5~6のものが多く、これらに本発明の記録用インクを用いてインクジェット記録を行うことにより、耐水性および耐光性に優れ、色再現性が良好で鮮明性に優れたカラー画像を高解像度で形成することができる。さらに、本発明の記録用インクを用いることにより、オーバーヘッドプロジェクター(OHP)用透明シートに色再現性や透明性に優れた画像を形成することができる。

【0045】

【実施例】以下に本発明を実施例により説明する。

【0046】実施例1

まずカーボンブラックを分散剤の存在下で超音波ホモジェナイザーにて分散し粒子径を0.1 $\mu$ m以下とし、この分散液を用いて下記処方組成物を攪拌溶解し、pHが8.5になるように水酸化リチウム10%水溶液にて調整し、これを0.45 $\mu$ mのテフロンフィルターにて濾過し記録用インクを得た。

カーボンブラック(プラズマにて表面親水化処理を施したもの)	5重量%
具体例(d)の高分子染料	0.1重量%
スチレンアクリル酸重合体	0.4重量%
グリセロール	5重量%
N-ヒドロキシエチルピロリドン	5重量%
具体例(1-1)の界面活性剤	0.5重量%
一般式(4)の界面活性剤( $R_7=C_{10}H_{21}-$ , $k=18$ )	1.5重量%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2重量%
イオン交換水	残量

【0047】実施例2

下記組成物を用い、pHを水酸化ナトリウムで8.8に  
C. I. ピグメントイエロー17  
具体例(c)の高分子染料  
1, 2, 6-ヘキサントリオール  
1, 5-ペンタンジオール  
N-メチル-2-ピロリドン  
具体例(2-1)の界面活性剤  
具体例(3-1)の25%水溶液  
アルギン酸ナトリウム  
2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム  
イオン交換水

調整した以外は実施例1と同様にして記録用インクを調製した。

1, 2重量%
0.6重量%
4重量%
8重量%
8重量%
1.2重量%
0.8重量%
0.05重量%
0.2重量%
残量

【0048】実施例3

下記組成物を用い、pHを水酸化リチウムで8.5に調  
C. I. ピグメントレッド122  
具体例(b)の高分子染料の遊離酸型  
ジエチレングリコール  
グリセロール  
N-ヒドロキシエチルピロリドン  
スチレンアクリル酸重合体

整した以外は実施例1と同様にして記録用インクを調製した。

1重量%
0.5重量%
5重量%
5重量%
10重量%
0.5重量%

一般式(4)の界面活性剤( $R_7 = C_9H_{19}-$ , $k = 12$ )	2 重量%
具体例(3-3)の25%水溶液	0.2 重量%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2 重量%
イオン交換水	残量
【0049】実施例4	整した以外は実施例1と同様にして記録用インクを調製した。
下記組成物を用い、pHを水酸化リチウムで9.5に調	
銅フタロシアニン	1.0 重量%
具体例(d)の高分子染料	1.2 重量%
エチレングリコール	5 重量%
グリセロール	2 重量%
1,5-ペンタンジオール	8 重量%
2-ピロリドン	2 重量%
ポリオキシエチレンポリオキシエチレンプロツク共重合体	1 重量%
一般式(7)の界面活性剤( $m, n = 20$ )	0.8 重量%
具体例(3-4)の25%水溶液	2 重量%
尿素	5 重量%
安息香酸ナトリウム	0.2 重量%
イオン交換水	残量
【0050】実施例5	調整した以外は実施例1と同様にして記録用インクを調製した。
下記組成物を用い、pHを水酸化ナトリウムで7.8に	
ローダミンBアルミニウムキレート顔料	1.2 重量%
具体例(a)の高分子染料の遊離酸型	0.5 重量%
トリエチレングリコール	5 重量%
ベトリオール	10 重量%
N-メチル-2-ピロリドン	5 重量%
一般式(6)の界面活性剤	2 重量%
$[R_8 = (C_6H_{13})_2CH-, n = 12]$	
具体例(3-2)の25%水溶液	1.5 重量%
ヒドロキシエチル尿素	5 重量%
2-ビリジンチオール-1-オキサイドナトリウム	0.2 重量%
イオン交換水	残量
【0051】実施例6	た以外は実施例1と同様にして記録用インクを調製した。
下記組成物を用い、pHを水酸化リチウムで8に調整し	
無金属フタロシアニン	1.5 重量%
具体例(d)の高分子染料の遊離酸型	1.5 重量%
2-ピロリドン	8 重量%
グリセロール	7 重量%
一般式(5)の界面活性剤( $m, n = 20$ )	1 重量%
一般式(5)の界面活性剤( $m, n = 10$ )	1 重量%
具体例(3-7)の25%水溶液	2 重量%
ヒドロキシエチル尿素	5 重量%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2 重量%
イオン交換水	残量
【0052】実施例7	た以外は実施例1と同様にして記録用インクを調製した。
下記組成物を用い、pHを水酸化リチウムで8に調整し	
C. I. ピグメントレッド122	1.2 重量%
具体例(a)の高分子染料	0.3 重量%
具体例(c)の高分子染料	0.8 重量%
N-メチル-2-ピロリドン	8 重量%
1,5-ペンタンジオール	8 重量%

## 一般式(7)の界面活性剤

(R9: ラウリル基、 $m=18$ 、 $n=6$ )

安息香酸ナトリウム

イオ交換水

2 重量%

0.5重量%

残量

## 【0053】比較例1

実施例1において具体例(d)の高分子染料に代えてC. I. アシッドブルー249を用いた以外は実施例1と同様にして記録用インクを得た。

## 【0054】比較例2

実施例2においてC. I. ビグメントイエロー17および具体例(c)の高分子染料に代えてC. I. アシッドイエロー23を用いた以外は実施例2と同様にして記録用インクを得た。

## 【0055】比較例3

実施例3においてC. I. ビグメントレッド122に代えてC. I. アシッドレッド35を用いた以外は実施例3と同様にして記録用インクを得た。

## 【0056】比較例4

実施例4において銅フタロシアニンおよび具体例(d)の高分子染料に代えてC. I. アシッドブルー9を用いた以外は実施例4と同様にして記録用インクを得た。

## 【0057】比較例5

実施例5において具体例(a)の高分子染料を除いた以外は実施例5と同様にして記録用インクを得た。

## 【0058】比較例6

実施例6において無金属フタロシアニンに代えてC. I. アシッドブルー9を用いた以外は実施例6と同様にして記録用インクを得た。

## 【0059】比較例7

実施例7においてC. I. ビグメントレッド122および具体例(a)の高分子染料に代えてC. I. ダイレクトレッド9を用い、水酸化リチウムを水酸化アンモニウムに代えてpHを調整した以外は実施例7と同様にして記録用インクを得た。

【0060】つぎに上記実施例1~7及び比較例1~7によって得た記録用インクについて、下記のような試験を行った。その結果を表4に示す。

## 【0061】1) 画像の鮮明性

サーマルインクジェット方式のノズル径45 $\mu$ m、300dpiのノズルを有するインクジェットプリンター及び積層PZTを液室流路の加圧に使用したノズル径33 $\mu$ m、128dpiのノズルを有するインクジェットプリンターによって、市販の再生紙、上質紙およびポンド紙の3種類の印字用紙に印字を行い、印字画像について、2色重ね部境界のにじみ、画像にじみ、色調、濃度を目視により総合的に判断し画像の鮮明性を評価した。表4において、○印は印字された画像の特性が3種類の印字用紙のいずれにおいても満足されている場合を、△印は少なくとも1種の印字用紙で満足されている場合を、×印は3種類の印字用紙のいずれにおいても満足さ

れていない場合を示している。また、PVAを主成分とする層を表面に有するPETフィルムに実施例および比較例の記録液を用いて印字し、その印字画像を有するPETフィルムをオーバーヘッドプロジェクターにより投影し発色性の評価を行った。表4において、○印は透明性が高く2色重ね部および単色部の発色が良好である場合を、△印は単色部の発色は良好であるが2色重ね部の発色がややくすむ場合を、×印は単色部での発色も悪い場合を示している。

## 【0062】2) 画像の耐水性

印字画像サンプルを30℃の水に1分間浸漬して処理前後の画像濃度の変化をマクベス濃度計で測定し、下記の式により耐水性(耐色率%)を求めた。表4において、○印は3種類の印字用紙のいずれにおいても耐水性(耐色率%)が10%未満である場合を、△印は10%以上30%未満の場合を、また×印は30%以上である場合を示している。

耐色率(%) =  $[1 - (\text{処理後の画像濃度} / \text{処理前の画像濃度})] \times 100$

## 【0063】3) 画像の耐光性

印字画像サンプルをキセノンフィードメーターによりブラックパネル温度63度で3時間照射して処理前後の画像濃度の変化をマクベス濃度計で測定し、下記の式により耐光性(耐色率%)を求めた。表4において、○印は3種類の印字用紙のいずれにおいても耐光性(耐色率%)が5%未満である場合を、△印は5%以上30%未満の場合を、また×印は30%以上である場合を示している。

耐色率(%) =  $[1 - (\text{処理後の画像濃度} / \text{処理前の画像濃度})] \times 100$

## 【0064】4) 画像の乾燥性

印字後の画像に一定条件で濡紙を押しつけ記録用インクが濡紙に転写しなくなるまでの時間を測定した。表4において、3種類の印字用紙のいずれにおいても10秒以内で乾燥した場合を○印とし、それ以上の時間を要した場合を×印として示した。

## 【0065】5) 保存安定性

各記録用インクをポリエチレン容器に入れ、-20℃、5℃、20℃、70℃のそれぞれの条件下で3カ月保存し、保存後の表面張力、粘度、及び沈殿物析出の有無を調べた。表4において、どの条件で保存しても、物性等の変化がない場合を○印、沈殿はないが物性変化が大きい場合を△印、沈殿の析出が認められる場合を×印として示した。

## 【0066】6) 印字休止時信頼性

ノズル径30 $\mu$ m、128dpiのノズルを有するPZ

下で駆動するヘッドを備えたインクジェットプリンターを使用し、動作中にキャップ、クリーニング等が行われないでどれだけ印字休止しても復帰できるかを調べ、どれだけの時間で噴射方向がずれるか、あるいは吐出液滴の重量が変化するかでその信頼性を評価した。表4において、600秒の印字休止で特に問題のない場合を○

印、600秒の印字休止で液滴重量の変化が小さく、噴射方向のずれが小さい場合を△印、600秒以内の印字休止で顕著な目詰まりが発生した場合を×印として示した。

【0067】

【表4】

	画像の 鮮明性	画像の 耐水性	画像の 耐光性	画像の 乾燥性	インク 保存性	吐出 信頼性	OHP 適性
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	△(印)	×	○	○	○	○	△
比較例 2	○	×	○	○	○	○	○
比較例 8	△(印)	○	×	○	○	○	○
比較例 4	×	○	×	○	△	○	○
比較例 5	△(印)	○	○	○	×	△	×
比較例 6	○	×	×	○	△	△	○
比較例 7	△	○	×	○	△	○	○

【0068】表4から明らかなように、実施例により得られた記録用インクを用いた場合には、色調に優れた色再現性が良好で、にじみがなく濃度の高い鮮明な画像であり且つ耐水性および耐光性に優れた画像をいずれの印字用紙を用いた場合にも得ることができ、また画像の乾燥性にも優れている。さらに、実施例により得られた記録用インクは、保存安定性に優れており、長期間の保存後においても、また印字休止後においても、吐出信頼性の高いインクジェット記録を行うことができる。

【0069】これに対し、比較例により得られた記録用インクは、これらのいずれかが満足されないものであった。すなわち、比較例1により得られた記録用インクでは、にじみの発生により画像の鮮明性に劣り、また画像の耐水性が悪く、比較例2により得られた記録用インクでは画像の耐水性が悪いものであった。比較例3により得られた記録用インクでは、にじみの発生により画像の鮮明性に劣り、画像の耐光性が悪く、比較例4により得られた記録用インクでは画像の鮮明性および画像の耐光性が悪く、また記録用インクの保存安定性が劣るものであった。比較例5により得られた記録用インクでは、にじみの発生により画像の鮮明性に劣り、記録用インクの保存安定性が悪く、また吐出信頼性に劣っており、比較例6により得られた記録用インクでは画像の耐水性および耐光性が悪く、記録用インクの保存安定性および吐出信頼性に劣るものであった。また、比較例7により得ら

れた記録用インクでは画像の鮮明性に劣り、画像の耐光性が悪く、また記録用インクの保存安定性が劣るものであった。さらに、実施例により得られた記録液を用いた場合には、OHP適性が良好であったが、比較例1および5により得られた記録液を用いた場合には、OHP適性に劣るものであった。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、色調に優れた色再現性が良好で画像のにじみも少ない鮮明な画像を形成することができ、且つ画像の耐水性および耐光性に優れた記録用インクを得ることができる。また2色重ね部の色再現性にも優れ、オーバーヘッドプロジェクター用透明シートに透明性の優れた画像を形成することができる記録用インクを得ることができる。本発明によれば、保存安定性に優れ、長期間の保存後や印字休止後においても、インクジェット記録における吐出信頼性の高い記録用インクを得ることができる。また、本発明によれば、記録用インクの普通紙に対する浸透性が高く、形成された画像の乾燥性に優れ、且つ画像の滲みが防止され鮮明な画像を形成することができる記録用インクを得ることができる。さらに、本発明の記録用インクを用いるインクジェット記録方法により、耐水性および耐光性に優れ、色再現性が良好で鮮明性に優れた画像を高解像度で形成することができる。

## フロントページの続き

(72)発明者 小西 昭子  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72)発明者 望月 博孝  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 小谷野 正行  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72)発明者 山田 郁子  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72)発明者 露木 孝範  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内